

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

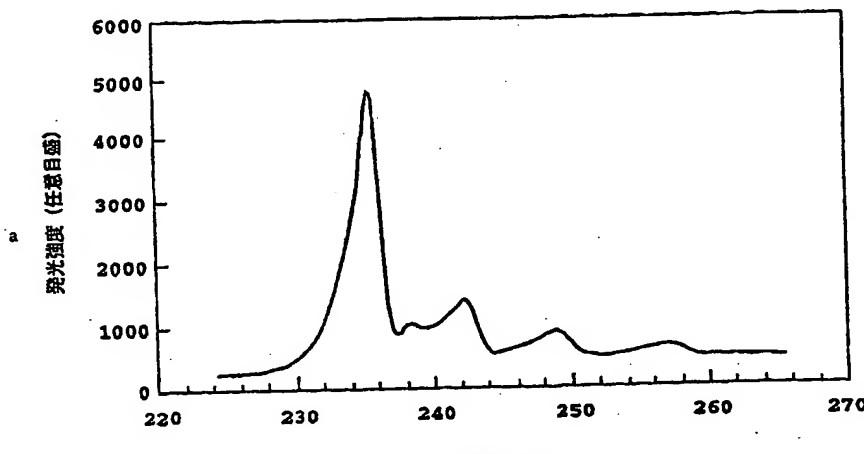
## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 H05B 33/14, H01S 3/16	A1	(11) 国際公開番号 WO99/34646 (43) 国際公開日 1999年7月8日(08.07.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/05998 (22) 国際出願日 1998年12月28日(28.12.98) (30) 優先権データ 特願平9/368237 1997年12月29日(29.12.97) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東京瓦斯株式会社(TOKYO GAS CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-8527 東京都港区海岸一丁目5番20号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 堀内賢治(HORIUCHI, Kenji)[JP/JP] 〒211-0063 神奈川県川崎市中原区小杉町2-220 Kanagawa, (JP) 中村和郎(NAKAMURA, Kazuo)[JP/JP] 〒232-0076 神奈川県横浜市南区永田台27-19 Kanagawa, (JP) 山下 敏(YAMASHITA, Satoshi)[JP/JP] 〒155-0033 東京都世田谷区代田1-32-2 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 谷 義一(TANI, Yoshikazu) 〒107-0052 東京都港区赤坂2丁目6-20 Tokyo, (JP)	(81) 指定国 JP, US, 歐州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title: CURRENT INJECTION DIAMOND ULTRAVIOLET LIGHT EMETTING DEVICE

(54) 発明の名称 電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子



## (57) Abstract

A current injection diamond ultraviolet light emitting device comprising a high-quality diamond crystal and electrodes formed thereon, wherein carriers are injected by applying a dc voltage between the electrodes to cause light emission by recombination of diamond free excitons. The diamond crystal is selected considering the photoluminescence spectrum and the half width of the Raman scattering peak inherent in diamond.

(57)要約

電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子は、高品質ダイヤモンド結晶に電極を形成して、両電極間に直流電圧を印加してキャリアを注入することにより、ダイヤモンド自由励起子再結合発光を得る。この素子を形成するダイヤモンド結晶は、室温下のフォト・ルミネセンス・スペクトルやダイヤモンド固有のラマン散乱ピークの半値幅により選択することが可能である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジ兰ド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルギナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	共和国	TT トリニティ・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	ML マリ	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MR モーリタニア	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴー	IL イスラエル	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NE ニジェール	YU ユーゴースラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	NZ ニュー・ジーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PL ポーランド	
CY キプロス	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CZ チェコ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DE ドイツ	KR 韓国	RU ロシア	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SD スーダン	
EE エストニア	LC セントルシア	SE スウェーデン	

## 明細書

## 電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子

## 技術分野

本発明は、光情報記録／読出処理、フォトリソグラフィ、光加工、蛍光体励起光源等の分野で用いることが可能な紫外線を発する、ダイヤモンドを用いた発光素子に関するもので、特に電流注入による励起によって紫外線を発する電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子に関する。

## 背景技術

紫外線は波長が短いために、これを用いると微細加工が可能なため、いろいろな需要がある。例えば、光記録／読出処理に用いて記録密度を上げる、半導体微細加工装置に用いて実装密度を上げる等である。

この紫外線の光源としては、重水素ランプやエキシマ・レーザ等が挙げられる。しかし、重水素ランプは紫外発光が低効率で、低輝度である。また、エキシマ・レーザは、ガスを用いているために、大型でかつ水冷が必要で取り扱い不便であり、危険物質（ハロゲン）を使用するものもある。このように、従来の紫外光源には、いろいろ使用上の不便があった。

また、ダイヤモンドも紫外線を発光する材料として知られていた。このダイヤモンド紫外発光素子は、小型で高効率、高輝度であり、かつ安全性にも優れている。

従来のダイヤモンド発光素子としては、例えば（1）特開平4-240784号公報、（2）特開平7-307487号公報、（3）特開平8-330624

号公報等に記載されている。

しかし、従来のダイヤモンド発光素子の紫外発光は、発光層を形成している発光層ダイヤモンド結晶の品質が十分でなく、多くの不純物や欠陥を含んでいた。そのため、不純物や格子欠陥に起因する紫外発光が支配的であり、不純物や欠陥を十分に低減させた時にのみ観測されるダイヤモンド固有の波長の短い自由励起子再結合発光は支配的ではない。例えば、特開平7-307487号公報の実施例(図9)では、238 nmのピークが支配的である。この発光はホウ素に束縛された励起子の再結合発光と特定されており、やはり不純物起因である。したがって、従来のダイヤモンド発光素子は以下のような解決すべき課題を有する。すなわち、

(1) 電流注入型発光素子として構成した場合、不純物または格子欠陥に起因する紫外発光が支配的であり、実用上最も有利なダイヤモンド固有の波長の短い自由励起再結合発光(波長235 nm等)について十分な発光強度を得ることができず、実際の発光素子として利用する上で非実用的である。

(2) また、従来のダイヤモンド発光素子は、不純物または格子欠陥に起因する紫外発光に着目していたため、ドーパント量は結晶の導電性を制御する観点からのみ検討されている。そのため、自由励起再結合発光を妨げず、一方でダイヤモンド結晶の導電性を制御するのに最大限許容されるドーパント量の存在について何ら検討されていない。

(3) さらに、従来のダイヤモンド発光素子は、不純物または格子欠陥に起因する紫外発光に依存しているため、ダイヤモンド結晶の組成や成長セクタについての検討は不十分であり、結晶性の最適化や、ダイヤモンド結晶の同位体組成比を変えることによる波長の制御が試みられていない。

したがって、本発明の目的は、上記課題を解決し、ダイヤモンド固有の波長の

短い自由励起子再結合発光が支配的な、電流注入励起によるダイヤモンド紫外発光素子を提供することである。

### 発明の開示

上記目的を達成するために、本発明にもとづくダイヤモンド発光素子は、電流注入による励起によって所定の波長で発光するダイヤモンドからなる発光層を有するダイヤモンド紫外発光素子であって、電流注入による励起によって自由励起子再結合発光が支配的である発光が生ずるダイヤモンドからなる発光層を有することを特徴とする。ここで、電流注入によって自由励起子再結合発光が支配的である発光が生ずるダイヤモンドとは、ドーパントを除く不純物や格子欠陥の少ない高品質なダイヤモンドを意味する。また、自由励起再結合発光が支配的である発光とは、室温下で波長300 nm以下の紫外領域で、不純物に起因する発光の強度よりも自由励起子再結合に起因する発光の強度のほうが、少なくとも2倍大きい発光であることを意味する。

このようなダイヤモンドは、好ましくは不純物除去剤を添加した融剤を用いて高温高圧法で作製したダイヤモンド結晶からなる。ここで、上記不純物除去剤は、窒素除去剤であることが好ましい。なぜなら、格子欠陥のみならず、ダイヤモンド結晶中の窒素が自由励起子再結合発光に特に悪影響を及ぼすからである。よって、窒素除去剤によってダイヤモンド結晶中に含まれる窒素の量を10 ppm以下とすることが望ましい。

好ましくは、上記ダイヤモンドは、室温下でフォト・ルミネセンス・スペクトルにおける自由励起子再結合発光が可視発光に比べ、ピーク強度比で0.1より大きいか、あるいはダイヤモンド固有のラマン散乱ピークの半値全幅が1.9 cm<sup>-1</sup>以下であることが望ましい。なぜなら、ギャップ内に深い準位を形成し、他の

発光ピークを形成すると同時に、自由励起子を散乱してその再結合発光強度を低下させてしまう不純物と格子欠陥を防ぐためである。

好ましくは、上記ダイヤモンドは、ホウ素を含有しているp型半導体であり、より好ましくはホウ素の含有量は、赤外分光法による測定値で40 ppm以下、さらに好ましくはS I M S法による測定値で $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>以下である。なぜなら、このような範囲が導電性を高くする一方でホウ素起因発光強度を低くするという観点から見た望ましいホウ素濃度の上限と言える。

好ましくは、上記ダイヤモンドは、前記所定の波長での発光を可能とさせる所定の炭素同位体組成比、例えば<sup>12</sup>C：<sup>13</sup>Cが1：99から99：1の範囲内にある。具体的には、<sup>13</sup>C同位体の純度が99%であることによって、<sup>13</sup>C同位体の純度が1%の場合と比較し、発光のピーク波長を約1nm短波長側にシフトさせることができる。よって、上記ダイヤモンドは炭素同位体組成比に応じた波長可変性を有する。

好ましくは上記ダイヤモンドは、{100}成長セクタを有するダイヤモンド結晶である。なぜなら、{100}成長セクタを持つダイヤモンド結晶は、不純物や格子欠陥の濃度が他の成長セクタのものに比べて低く、高品質であるためである。

好ましくは、上記ダイヤモンドは、表面に電気伝導層が形成されたダイヤモンド結晶であり、好ましくは該電気伝導層が表面水素終端処理によって形成されたダイヤモンド結晶である。なぜなら、それによってダイヤモンド結晶の電導性が改善されるからである。

したがって、以下の説明において「高品質」とは、(1) ドーパントを除く不純物や格子欠陥が少なく、電流注入によって自由励起子再結合発光が支配的である発光が生ずること、(2) 不純物除去剤(例えば、窒素除去剤)を添加した融

剤を用いて、高温高圧法で作製することで、好ましくはダイヤモンド結晶中に含まれる窒素の含有量が 10 ppm 以下であること、(3) ダイヤモンドの選択は、室温下でフォト・ルミネセンス・スペクトルにおける自由励起子再結合発光が可視発光に比べ、ピーク強度比で 0.1 より大きいこと、あるいはダイヤモンド固有のラマン散乱ピークの半値全幅が  $1.9 \text{ cm}^{-1}$  以下であることを利用してなされていること、(4) ダイヤモンドはホウ素を含有している p 型半導体であり、好ましくはホウ素の含有量が赤外分光法による測定値で 40 ppm 以下、さらに好ましくは SIMS 法による測定値で  $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$  以下であること、(5) 成長セクタ依存性、好ましくは {100} 成長セクタであること、(6) 電気伝導機構としてダイヤモンド結晶の表面に電気伝導層を設けることによりドーパントを不要とすること（例えば、ダイヤモンド結晶表面の水素終端処理）、のうち少なくとも一つの項目を満足することを意味する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子に適用されるダイヤモンド結晶の {111} 成長セクタおよび {100} 成長セクタを説明するための図で、図 1 A は模式的斜視図、図 1 B は図 1 A の I B - I B 線に沿う断面図である。

図 2 は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子の一実施態様の構成を示す模式図である。

図 3 は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子の一例における発光のスペクトルを示すグラフである。

図 4 は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子の一例における発光強度と電流量との関係を示すグラフである。

図 5 A および図 5 B は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子の他の例を

示すもので、図 5 A は平面図、図 5 B は図 5 A の V B - V B 線に沿う断面図である。

図 6 は、本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子において同位体組成比を変えることによって生ずる波長変位を説明するためのスペクトル図である。

図 7 は、水素終端表面伝導層を持つダイヤモンド結晶を利用する本発明の電流注入型ダイヤモンド発光素子の一例で観察される電流注入発光スペクトルを示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

まずははじめに、本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子に用いられるダイヤモンド結晶の高品質性について検討する。

#### (自由励起子再結合発光)

まずははじめに、本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子に適用される自由励起子再結合発光について説明する。

不純物や格子欠陥を含まない完全な半導体では、電子線励起等により、その伝導帯-荷電子帯間遷移もしくは自由励起子再結合に基づく発光、および両者のフォノン・サイドバンドのみがバンド・ギャップ近傍に観測される。これらを結晶の固有発光と総称する。

半導体結晶の固有発光は、一般にその材料から得られる発光の中で最も波長が短く、かつ遷移始状態および終状態の状態密度も高いため、実用的な高輝度発光素子を実現する上で最も望ましい。

ところで、現実には不純物や欠陥のない完全な半導体結晶はありえず、不純物や欠陥の密度が上昇するにともなって、固有発光の強度は低下していき、代わつ

て不純物や欠陥に起因する発光が現れるようになる。

ダイヤモンド紫外発光素子を考える場合、こうした不純物・欠陥起因の発光は、固有発光より波長が長いため、短波長発光素子としては、こうした不純物や欠陥に起因する発光ではなく、固有発光を生ずるものであることが望ましい。

また、欠陥もしくは不純物に起因する発光を用いた素子の発光輝度を増加させるためには、より高密度の欠陥・不純物を結晶中に導入する必要がある。しかし、これにより、結晶品質が低下して紫外線発光強度が低下することになる。さらに、不純物・欠陥の導入で誘起された、目的とする発光とは波長の異なる発光ピークが、注入エネルギーの一部を浪費してしまい、有用な紫外線発光の効率を低下させてしまう。この意味でも、ダイヤモンド紫外発光素子の発光機構としては、固有発光のほうが有利である。

自由励起子再結合発光とそのフォノン・サイドバンドは、ダイヤモンドの固有発光の中でも十分な強度を有し、かつ上述のように短波長であるので、紫外発光素子としては、実用的な素子となりうる。

この発光スペクトルは、低温でのカソード・ルミネセンス法等の分析手法により調べられている（例えば、P.J.Dean, E.C.Lightowers and D.R.Wight, Phys.Rev. 140(1965) p.A352 等参照）。ダイヤモンドの室温でのバンドギャップ ( $E_g$ ) は約 5.47 eV (波長では 227 nm) であり、自由励起子の束縛エネルギー ( $E_b$ ) は約 80 meV であることから、純粋の自由励起子再結合発光は、 $E_g - E_b = 5.39 \text{ eV}$  (230 nm) に現れる。しかし、ダイヤモンドのバンド構造が間接遷移型であるので、種々のフォノン生成を伴ったフォノン・サイドバンド群が主として観測される。この中で、特に強度が強く、紫外発光素子応用に好適であるのは、TO (縦光学フォノン) 生成を 1つまたは複数伴う発光であり、その室温での発光エネルギーは 5.28 eV (235 nm), 5.12 eV (24

2 nm), 4.98 eV (249 nm), 4.82 eV (257 nm) 付近にある。これらの複数のフォノン・サイドバンド群が重複して、発光帯が観察される。一般的には、これらを全て含めて「自由励起子再結合発光」と呼ばれるが、特に紫外発光素子として好適なのは、TO (純光学フォノン) 生成を1つ伴う 5.28 eV (235 nm) 付近のエネルギーを有する発光であり、ここではこの発光を「自由励起子再結合発光」という。

しかし、自由励起子再結合発光は、わずかな結晶欠陥の存在によっても阻害される。また、発光強度は、温度上昇とともに急激に低下するために、実際の紫外線発光素子の主たる発光機構としては、利用されることがなかった。

本発明は、十分に不純物・欠陥密度の低い高品質なダイヤモンド結晶では、電子線のような高いエネルギーを与えなくても室温下の電流注入励起において、支配的な自由励起子再結合発光が得られることを見いだし、これを紫外線発光素子の発光機構としたものである。

自由励起子再結合発光に特に悪影響を及ぼすのは、結晶中の不純物窒素と格子欠陥である。窒素は、ダイヤモンド結晶中で深いドナー準位を形成し、他の発光帯を誘起し、300 nm以下の紫外光を吸収してしまう。また、窒素はダイヤモンド結晶に大量の格子欠陥や転位をつくり、大幅に結晶性を低下させる。ダイヤモンド結晶中の窒素については、赤外吸収分光やEPR (電子常磁性共鳴) での定量を行うことができ、結晶性に与える影響についてはラマン散乱分光により評価することができる。また、発光に与える影響については、フォト・ルミネンスによって評価することができる。

本発明のダイヤモンド電流注入型紫外発光素子においては、特に不純物の中でも、発光層内の窒素濃度が自由励起子再結合発光に関連していることを見いだした。

格子欠陥は、ギャップ内に深い準位を形成し、他の発光ピークを形成すると同時に、自由励起子を散乱してその再結合発光強度を低下させてしまう。その定量的評価は困難であるが、ラマン散乱分光法およびフォト・ルミネセンスによって、発光に与える影響を把握することが可能である。

#### (窒素濃度)

現状では、天然結晶や気相合成した膜および粒子のダイヤモンド結晶と比較して、窒素除去剤を添加した融剤を用いた高温高圧法で作製したダイヤモンド結晶が電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子に最も適している。

ここでいう高温高圧法とは、いわゆる温度差法であり、ダイヤモンドが安定に存在することのできる温度・圧力領域において、原料炭素を融剤金属に溶解させ、これを種結晶（ダイヤモンド微結晶）上に析出させるダイヤモンド製造法である。温度差法を用いたダイヤモンド製造法は、例えば特開平4-108532号公報および特開平5-200271号公報に開示されている。

上記融剤として使用される金属（以下、融剤金属ともいう）としては、炭素を十分に溶解することができ、かつダイヤモンドの結晶成長を促進する触媒として機能しうる材料を用いる。具体的には、文献（たとえば、神田ら、日本化学会誌、1981, vol. 9, p. 1349~1355）にあるとおり、具体的にはFe, Co, Niおよびそれらの合金等である。

窒素除去剤とは、ダイヤモンドより窒素との親和性が高く、これを融剤金属中に添加することで、該窒素除去剤不添加の場合よりもダイヤモンド結晶中に含まれる窒素の濃度を低減しうる元素を指す。文献（たとえば、H.Sumiya and S.Satoh, Diam. Related Matter., vol.5, p.1359(1996)）にあるとおり、具体的には、Al, Ti, Zr等が挙げられる。

窒素除去剤を添加しないで高温高圧法でダイヤモンド結晶を成長させた場合、できあがった結晶には、10 ppmを大幅に越える窒素が含まれている。一方、窒素除去剤を用いた場合には、10 ppm以下とすることが可能である。窒素除去剤を用いて製造されたダイヤモンドを用いて、電流注入型発光素子を構成すると、十分な強度の自由励起子再結合発光を示す。この結果は、ホウ素を添加して作製したダイヤモンドでも得ることができる。

他に存在するダイヤモンド結晶としては、天然結晶、気相合成の膜／粒子、衝撃圧縮結晶が挙げられる。しかし、天然結晶は不純物、特に窒素を大量に含むことが多く、大量の格子欠陥を有しているものが大部分である。このような結晶を用いて、電子注入型の素子を構成しても、自由励起子再結合発光を示さないことが多い。また、気相合成の膜／粒子や衝撃圧縮結晶においても、現状ではやはり大量の不純物や格子欠陥を含んでおり、電流注入を行っても、自由励起子再結合発光を示さない。

これらと比較して、窒素除去剤を融剤に添加した高温高圧法で作製されたダイヤモンド結晶は、ドーパント以外の不純物濃度・格子欠陥密度が低い点で優れており、製造法上においても、同一品質の結晶を大量に生産することが可能である。

#### (ホウ素濃度)

従来からダイヤモンドにホウ素をドープするとp型半導体の電気伝導性が得られることが知られている。したがって、従来からホウ素を添加することで電気伝導性が優れ、かつ発光強度の高い、いわゆる「ホウ素起因発光」による発光機構が支配的である電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を提供するために、ダイヤモンド結晶に含まれるホウ素濃度の検討がなされていた。すなわち、従来は不純物起因の発光に着目していたため、自由励起発光を妨げず、一方で結晶の導電性

を制御するのに最大限許容されるドーパント量を定めるという観点は当業者といえども思いもよらなかった。

一方、本発明では、いわゆる「自由励起子発光」による発光機構が支配的である電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を提供するために、電気伝導性を高める一方で、ホウ素起因発光強度を低くするという観点から、望ましいホウ素濃度の上限について検討した。その結果、本発明者は、ホウ素はダイヤモンド結晶の導電性を制御するために意図して混入するドーパントではあるが、比較的高濃度まで添加されていても自由励起発光を妨げることはないという知見を得た。

なお、本明細書において、ホウ素濃度は特に言及しない限り、室温での赤外吸収分光による定量方法 (R. M. Cherenko, H. M. Strong and R. E. Tuft, Phil. Mag., vo. 23, p313, 1971) によって定量される実効アクセプタ濃度とした。また、結晶中の全ホウ素濃度を正確に測定する場合には、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy : SIMS、以下、単にSIMS法と呼ぶ) を用いた。このSIMS法を用いることで、アクセプタとして不活性なホウ素をも含めた全ホウ素濃度を測定することが可能である。ダイヤモンド結晶中のホウ素は荷電子帯からの深さ約350 m eVのアクセプタ準位を形成し、このうちいくらかが室温で活性化してアクセプタとして機能する。したがって、全ホウ素濃度に比べて室温下での赤外分光法による実効アクセプタ濃度は小さくなる。

#### (ダイヤモンド結晶の評価法)

自由励起子再結合発光素子に適したダイヤモンドの結晶の評価は、フォト・ルミネセンス法やラマン散乱分光法を用いて行うことができる。

##### (1) フォト・ルミネセンス法による評価

フォト・ルミネセンスとは、半導体結晶のバンドギャップよりエネルギーの大

きい光を照射することにより、結晶内に自由キャリアを発生させ、その緩和過程における発光を測定する結晶の評価法である。その発光スペクトルを調べることで、バルクとしての半導体結晶内の不純物や格子欠陥の種類、密度に関する情報を高感度、非破壊かつ非接触で得ることができる。

自由励起子再結合発光が十分強い高品質ダイヤモンド結晶では、従来の方法、例えば、電子線励起のカソード・ルミネセンス等では、結晶欠陥に起因すると思われる可視発光（すなわち可視領域の広い波長範囲の発光）を観測できない。この意味でフォト・ルミネセンスによる評価は、自由励起子再結合発光を主たる発光機構とするダイヤモンド発光素子において極めて有用である。

## (2) ラマン散乱分光法による評価

まず、ラマン散乱について説明する。試料中に照射された光子が結晶内のフォノンと相互作用し、このフォノンのエネルギー一分だけ波長がずれた光子として放出される現象をラマン散乱という。ラマン散乱光分光法とは、その放出光（散乱光）のスペクトルを分析することにより、結晶内の格子欠陥、応力、不純物等に関する情報を得る試料評価法である。

ダイヤモンド結晶においては、固有のラマン散乱のピークが $1332\text{ cm}^{-1}$ ないし $1333\text{ cm}^{-1}$ に現れる。そのピークの半値全幅は、特に格子欠陥密度と窒素密度に敏感であり、電流注入により励起された自由励起子の再結合発光を主たる発光として用いる紫外発光素子としての結晶評価に有用である。このラマン散乱分光法を紫外発光素子に用いるダイヤモンドの選択に利用して、電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を構成することができる。

## (炭素同位体効果)

同位体組成比を変化させることで、自由励起子再結合発光の波長可変を達成す

ることが可能である。例えば、天然同位体比ダイヤモンドに比べ<sup>13</sup>C濃度を99%に高めたダイヤモンドを用いた電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子では、発光波長を約1nm短くすることができ、より短波長の発光素子を実現できる。

#### (成長セクタの検討)

高温高圧合成法で作製した典型的なダイヤモンド結晶の成長セクタの断面分布を図1Bに示す。この図に示すように、{100}成長セクタおよび{111}成長セクタは、それぞれ結晶下面の中心付近から各面へ放射状に存在している。

{100}成長セクタは、不純物や格子欠陥の濃度が他の成長セクタに比べて低く、高品質であるため、自由励起子発光強度の点で{111}成長セクタよりも有利であることが知られている。そこで、本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子では、{100}成長セクタを持つダイヤモンド結晶を採用することが望ましい。しかし、本発明は{100}成長セクタを持つものに限定されるものではない。

#### (表面電気伝導層)

電気伝導機構として、ダイヤモンド結晶の表面に電気伝導層を設けることが可能である。例えば、CVD法により合成されたダイヤモンド薄膜表面近傍には、水素化状態では比較的高い伝導率を有する電気伝導層が存在することが知られている。この伝導層はダイヤモンド結晶が水素プラズマにさらされることによって出現し、p型伝導を示す。また、水素化されたダイヤモンド薄膜の電気的・光学的特性については、例えばカソード・ルミネンス(CL)による評価がなされている(Hayashi et al., NEW DIAMOND, vol. 13, No. 3, pages 7-13, 1997)。しかし、意図的にドーパントを加えていないし不純物も含まれていないダイヤモンド結晶

の表面を水素終端処理して得られる表面伝導層を用いる電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子については、いまだ報告されていない。本発明者は、このような電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子がダイヤモンド固有（すなわち、不純物や格子欠陥によらない）の発光である自由励起子発光を発光機構として用いるので、無添加高圧結晶でも表面水素終端伝導層を伝導機構として採用できるという知見を得た。このような伝導機構は、ドーパント（ホウ素）も添加しないので、自由励起子発光の内部効率（結晶内に注入されたエネルギー量に対する発光エネルギーの割合）から見た場合には、最も有利である。

以下、本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子の具体的実施例について説明する。

#### <実施例 1 >

本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子の一実施例の構成を図2に示す。

この図において、電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子は、ホウ素を添加したp型半導体のダイヤモンド結晶10と、該ダイヤモンド結晶10を挟持する電極12および電極13とから構成される。また、これらの電極12および13はAgからなるもので、配線14および15を介して外部電源16に接続される。この図では、電極13からダイヤモンド結晶10中に電子が注入され、ダイヤモンド結晶10内に正孔および自由励起子が形成されるように構成されている。また、このダイヤモンド結晶10は後述するような高品質なものなので、自由励起子を散乱する格子欠陥や不純物の濃度が低く、自由励起子がそのまま結合することができ、自由励起子再結合発光を得ることができる。

このような構成からなる電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を以下のようにして製造した。

まず、窒素除去剤（Al, Ti および Zr）を融剤（Fe-Co合金）に添加して、高温高圧法でダイヤモンド結晶を作製した。成長温度は約1450°C、圧力約6.3 GPa、成長時間48.9時間であり、成長方向が[001]となるように種結晶を配置した。結晶自体に電気伝導性を持たせ、p型半導体とするため、原料炭素に約1000 ppmのホウ素を添加した。合成の結果、重量47.7 mgの{100}と{111}のファセットを有する淡青色の単結晶が得られた。

この結晶をスカイプ盤研磨により、3 mm × 2 mm × 0.3 mmの板状に加工した。

この結晶を赤外吸収分光法で測定したところ、結晶中の実効アクセプタ濃度は、4 ppmであった。また、結晶中の窒素濃度に関しても同様に赤外吸収分光法により定量を行ったところ、0.1 ppmという値を得た。

この結晶について、Nd:YAGレーザの第5高調波（波長213 nm）を励起光としたフォト・ルミネンス・スペクトルを測定した。スペクトルには、紫外域に自由励起子および束縛励起子の再結合発光とそのフォノン・サイドバンド、可視光域にブロードな発光のみが認められた。室温における自由励起子再結合発光と可視発光のピーク強度比は約0.2であり、0.1より高かった。

この結晶について、Ar<sup>+</sup>レーザ励起（波長約514.3 nm）でラマン・スペクトルを測定した。スペクトルには、ダイヤモンド固有の散乱ピークのみがラマン・シフト  $1333 \text{ cm}^{-1}$  の位置に観測された。装置の分解能等を考慮すると、その真の半値全幅は  $1.7 \text{ cm}^{-1}$  であった。この値は、 $1.9 \text{ cm}^{-1}$  より小さい。

上記のダイヤモンド結晶を用い、かつ電極をAgで作製することで、上面が

{100} 成長セクタとなるダイヤモンド結晶からなる発光層を有する図2に示す構成からなる電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子とした。

室温において、両電極間に直流電圧を付加し、電流注入を行った結果、電流量20mA程度から、素子からの紫外発光が観測され始めた。電流量80mA時の発光スペクトルを図3に示す。この図からもわかるように、本実施例の素子では、238nmのホウ素起因の発光ピークも観測されているが、あくまでも副次的なものであり、自由励起子再結合による発光である波長235nmのピークが支配的であり、その強度比は2倍以上であった。しかも、その発光の強度は十分に大きい。

図4にこの実施例における自由励起子強度の電流量依存性を示す。図4に示されているように、自由励起子発光強度は、電流量に対して線形に増加しており、キャリア注入で、自由励起子再結合発光が得られていることが確認できる。

#### <実施例2～6>

実施例1と同様に電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製する際、ダイヤモンド結晶のホウ素濃度を、0.4、1.40、8.90、16.0、および37.8ppmとして、それぞれ実施例2、3、4、5、および6とした。

#### <実施例7>

図5Aは、本実施例にもとづく電流注入型ダイヤモンド発光素子の概略的構成を示す平面図である。また、図5Bは図5AのVB-VB線に沿う断面図である。図中、参照符号1はダイヤモンド結晶、1'は水素終端表面伝導層、2は電極、3はAu電極、および4はCr電極である。

この実施例の電流注入型ダイヤモンド発光素子に適用されるダイヤモンド結晶

は、ホウ素無添加で、かつ窒素除去剤存在下で高温高圧法によって調製した。また、このダイヤモンド結晶の窒素濃度は 0.1 ppm、炭素同位体組成比は  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 99 : 1$  である。このようにして得られたダイヤモンド結晶に対して、マイクロ波プラズマ CVD 装置により、全圧力 40 torr、マイクロ波出力 600 W、水素流量 500 cc m、基板温度 900 °C、処理時間 10 分、冷却時間 30 分の条件で表面水素化処理を施した。その後、ダイヤモンド結晶表面にフォトリソグラフィによって  $100 \mu\text{m}$  角の Au/Cr 電極を  $200 \mu\text{m}$  ピッチで作製した。

#### <実施例 8 >

窒素除去剤の添加量を実施例 7 の 5 分の 1 に少なくすること以外は実施例 7 と同様の方法によって、窒素濃度 1 ppm の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <実施例 9 >

窒素除去剤の添加量を実施例 7 の 50 分の 1 に少なくすること以外は実施例 7 と同様の方法によって、窒素濃度 10 ppm の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <実施例 10 >

ダイヤモンド結晶の同位体組成比を  $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 1$  とする以外は実施例 1 と同様の方法によって電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <実施例 11 >

ダイヤモンド結晶の同位体組成比を $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} = 1 : 99$ とする以外は実施例1と同様の方法によって電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <実施例 1-2 >

上記実施例1ないし実施例1-1では、ダイヤモンド結晶の[100]成長セクタを用いた。しかし、この実施例では[111]成長セクタを用いる電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子とした。

#### <実施例 1-3 >

実施例1と同様に電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製する際に、ダイヤモンド結晶のホウ素濃度を、S I M S法による測定で、 $1.5 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ とした。

#### <比較実施例 1 >

この比較実施例では、窒素除去剤を加えずに合成し、窒素濃度を40 ppmとした以外は実施例1と同様にして電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <比較実施例 2 >

この比較実施例では、実施例1に適用される合成のダイヤモンド結晶の代わりに、無色天然のダイヤモンド結晶を用いることで、窒素濃度が1, 200 ppmのダイヤモンド結晶を有する電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <比較実施例 3 >

この比較実施例では、ダイヤモンド結晶のホウ素濃度を47.3 ppmとした以外は実施例1と同様に電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

#### <比較実施例4～5>

この比較実施例では、ダイヤモンド結晶のホウ素濃度を、S I M S法による測定で、それぞれ $2.5 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>、 $7.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>とした以外は、実施例1と同様に電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を作製した。

以上のようにして作製した実施例1ないし13および比較実施例1ないし5の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子を試料とし、ダイヤモンド結晶の高品質性について検討した。

#### (1) 窒素濃度の検討

窒素濃度と電流注入による自由励起子再結合発光との関係との関係を表1に示す。

表1

試料	ダイヤモンド結晶中の 窒素濃度 (ppm)	電流注入時の自由励起子 再結合発光の有無
実施例7	0.1	有
実施例8	1.0	有
実施例9	10.0	有
比較実施例1	40	無
比較実施例2	1,200	無

上記表1から明らかなように、ダイヤモンド結晶中の窒素濃度が40 ppm以上になると電流注入時の自由励起子再結合発光が実質的に認められなくなる。

(2) フォト・ルミネセンスによるダイヤモンド結晶の評価方法についての検討

窒素除去剤を用いた高温高圧法により製造されたダイヤモンド結晶（実施例1, 2, および7）および天然のダイヤモンド結晶（比較実施例2）を用いて、フォト・ルミネセンス・スペクトルにおける紫外発光強度／可視発光強度比と電流注入による自由励起子再結合発光との関係を調べた。各試料について、Nd : YAGレーザの第5高調波（波長213 nm）を励起光としたフォト・ルミネセンス・スペクトルを室温で測定した。その結果を表2に示す。

表2

試料	フォトルミネセンスにおける 自由励起子再結合発光との 可視光域発光とのピーク強度比	電流注入時の自由励起子 再結合発光の有無
実施例7	200	有
実施例1	0.2	有
実施例2	18	有
比較実施例2	0.05	無

上記表2から理解されるように、フォトルミネッセンスによる分析において紫外発光強度／可視発光強度比が0.1程度以上であるような結晶では、電流注入時に自由励起子再結合による発光が観測された。一方、フォトルミネッセンスによる分析において紫外発光強度／可視発光強度比が0.1程度以下であるような結晶では、電流注入時に自由励起子再結合による発光が観測されていない。

## (3) ラマン散乱分光法によるダイヤモンド結晶の評価方法についての検討

窒素除去剤を用いた高温高圧法により製造されたダイヤモンド結晶（実施例1および7、比較実施例1および2）を用いて、ダイヤモンド固有のラマン散乱のピークの半値全幅と電流注入による自由励起子再結合発光との関係を、各試料に対してAr<sup>+</sup>レーザ励起（波長約514.5 nm）によるラマン・スペクトルを測定することで調べた。この測定の際の装置の分解能は、ダイヤモンド固有のラマン散乱ピークの形状に影響を与えない程度に十分高く設定した。

表3

試料	ラマン散乱分光法における ダイヤモンド固有散乱 ピークの半値全幅 (cm <sup>-1</sup> )	電流注入時の自由励起子 再結合発光の有無
実施例7	1.5	有
実施例1	1.7	有
比較実施例2	2.3	無
比較実施例1	2.0	無

表3から理解されるように、ダイヤモンドのラマン散乱分光の固有ピークの半値全幅が約1.9 cm<sup>-1</sup>以下の結晶を用いることにより、自由励起子再結合発光強度が十分な電流注入型発光素子を作製することができた。しかし、半値全幅約2.0 cm<sup>-1</sup>以上の結晶を用いて作製した電流注入型発光素子では、十分な自由励起子再結合による発光が得られなかった。ここでいうピークの半値全幅とは、いわゆるFWHM(Full Width at Half Maximum)のことである。

## (4) 赤外分光法によるホウ素濃度の検討

実施例1～6および比較実施例3の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子について、顕微フーリエ変換赤外分光光度計（Janssen Micro FTIR Spectrometer、日本分光株式会社製）を用いて、ダイヤモンド結晶中のホウ素による $1, 280\text{ cm}^{-1}$ 、 $2, 800\text{ cm}^{-1}$ の吸収ピークの強度によりホウ素の定量を行った。この方法によりダイヤモンド中の電気伝導に寄与するホウ素量が定量される（実効アクセプタ密度）。下記の表中のホウ素濃度はこの計測値を示すもので、原料炭素源へのホウ素の添加量を示すものではない。

表4

試料	ホウ素濃度 (ppm)	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例1	4.0	有
実施例2	0.4	有
実施例3	1.40	有
実施例4	8.90	有
実施例5	16.0	有
実施例6	37.8	有
比較実施例3	47.3	無

上記表から明らかなように、電流注入による自由励起子再結合発光を可能とするホウ素の含有量の上限は、約40 ppmであると考えられる。そこで、より正確にホウ素濃度の上限を定めるために、実施例6と比較実施例3との間の境界濃度域について実施例1～3、比較実施例4、および比較実施例5として、S I M S 法によるホウ素濃度の測定を行った。その結果を表5に示す。

表5

試料	S I M S 法によるホウ素濃度 (atoms/cm <sup>3</sup> )	電流注入による自由励起子 再結合発光の有無
実施例 1 3	$1.5 \times 10^{19}$	有
比較実施例 4	$2.5 \times 10^{19}$	無
比較実施例 5	$7.0 \times 10^{19}$	無

この結果から明らかなように、電流注入による自由励起子再結合発光を可能とするホウ素の全含有量の上限は、 $2 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>3</sup>である。

#### (5) 炭素同位体組成比の検討

実施例 7、10、および 11 の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子に対する電流注入による励起によって生ずる自由励起子再結合発光の主ピーク位置の波長を求めた。その結果を、図 6 および以下の表 6 に示す。

表6

試料	同位体組成比	自由励起子再結合発光の 主ピーク位置 (nm)
実施例 7	天然存在比 ( <sup>12</sup> C 99%、 <sup>13</sup> C 1%)	235.1
実施例 10	<sup>12</sup> C : <sup>13</sup> C = 1 : 1 ( <sup>12</sup> C 50%、 <sup>13</sup> C 50%)	234.8
実施例 11	<sup>13</sup> C ( <sup>12</sup> C 1%、 <sup>13</sup> C 99%)	234.4

この表から明らかなように、ダイヤモンドの同位体組成比を変えることで、発

光波長を 1 nm 程度の幅で制御することが可能となる。

#### (6) 成長セクタの検討

高圧合成結晶の {1 0 0} 成長セクタは、不純物や格子欠陥の濃度が他の成長セクタに比べて低く、高品質であるため、自由励起子発光強度の点で有利であることが知られている。

そこで、実施例 7 および実施例 12 の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子のダイヤモンド結晶における成長セクタと電流注入発光スペクトルとの関係について検討した。その結果、どちらの成長セクタからも波長 235 nm の自由励起子発光が認められた。この時の可視発光の強度に対する自由励起子発光の強度比は {1 0 0} 成長セクタからの方が {1 1 1} 成長セクタからに比べて約 50 倍高くなつた。電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子では、可視発光は注入エネルギーの一部を浪費して全体の発光効率を低下させる要因となる。したがって、高品質な {1 0 0} 成長セクタのほうが、自由励起子発光を発光機構とする素子には好適である。

#### (7) 表面電気伝導層の検討

図 7 は実施例 7 の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子において、隣接電極間に 220 V の直流電流を印加することによって得られる発光スペクトルを示す図である。この図から明らかのように、波長 235 nm に明確な自由励起子発光ピークが認められる。また、図 3 の発光スペクトルと比較すれば明らかのように、図 7 に示す発光スペクトルでは紫外波長領域において、238 nm のピーク等、不純物起因のピークは存在しない。

### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明にもとづく電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子は、室温で動作することができ、電流注入による励起で自由励起子再結合発光を達成することが可能である。また、不純物・欠陥起因の発光帯を利用した従来のダイヤモンド紫外発光素子と比較して、高輝度・高効率化が容易で、より短い波長の紫外発光を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 電流注入による励起で発光するダイヤモンド紫外発光素子であって、前記電流注入による励起で自由励起子再結合発光が支配的である発光が生ずるダイヤモンドからなる発光層を有することを特徴とする電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。
2. 前記自由励起子再結合発光が支配的である発光とは、波長 300 nm 以下の紫外領域で、不純物に起因する発光の強度よりも自由励起子再結合に起因する発光の強度のほうが、少なくとも 2 倍大きい発光であることを特徴とする請求項 1 に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。
3. 前記ダイヤモンドは、不純物除去剤を添加した融剤を用いて、高温高圧法で作製したダイヤモンド結晶からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。
4. 前記不純物除去剤は、窒素除去剤であることを特徴とする請求項 3 に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。
5. 前記ダイヤモンドに含まれる窒素の量は、10 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。
6. 前記ダイヤモンドは、室温下でフォト・ルミネセンス・スペクトルにおける

る自由励起子再結合発光が可視発光に比べ、ピーク強度比で0.1より大きいことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一項に記載のダイヤモンド紫外発光素子。

7. 前記ダイヤモンドは、ダイヤモンド固有のラマン散乱ピークの半値全幅が $1.9\text{ cm}^{-1}$ 以下であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

8. 前記ダイヤモンドは、所定の炭素同位体組成比を有することを特徴とする請求項1ないし7のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

9. 前記所定の炭素導体組成比は、 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C}$ が1:99から99:1の範囲内にあることを特徴とする請求項8に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

10. 前記ダイヤモンドは、|100|成長セクタを有するダイヤモンド結晶であることを特徴とする請求項1ないし9のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

11. 前記ダイヤモンドは、表面に電気伝導層が形成されたダイヤモンド結晶であることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

12. 前記電気伝導層は、ダイヤモンド結晶に表面水素終端処理を施すことに

よって形成されたものであることを特徴とする請求項 1 1 に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

1 3 . 前記ダイヤモンドは、ホウ素を含有している p 型半導体であることを特徴とする前記請求項 1 ないし 1 2 のいずれか一項に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

1 4 . 前記ホウ素の含有量は、赤外分光法による測定値で 4 0 p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

1 5 . 前記ホウ素の含有量は、S I M S 測定法による測定値で  $2 \times 1 0^{19}$  a t o m s / c m<sup>3</sup> 以下であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の電流注入型ダイヤモンド紫外発光素子。

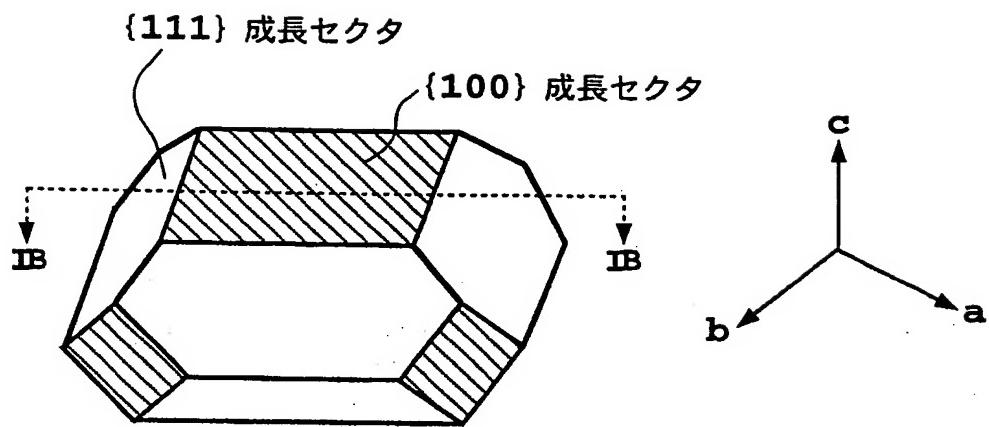


FIG. 1A

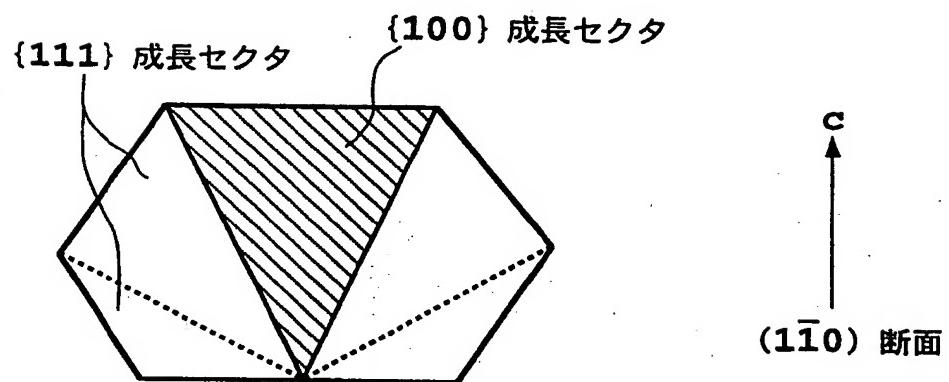
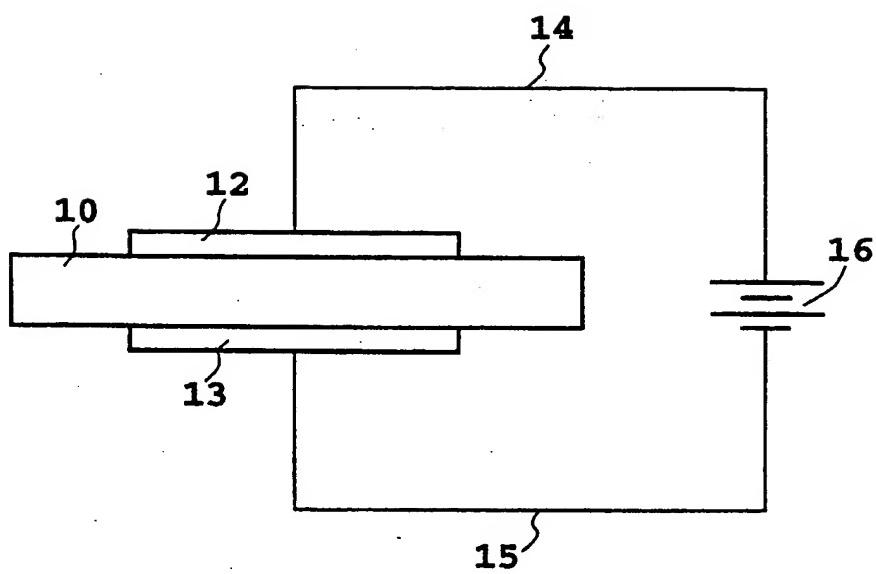


FIG. 1B

**FIG. 2**

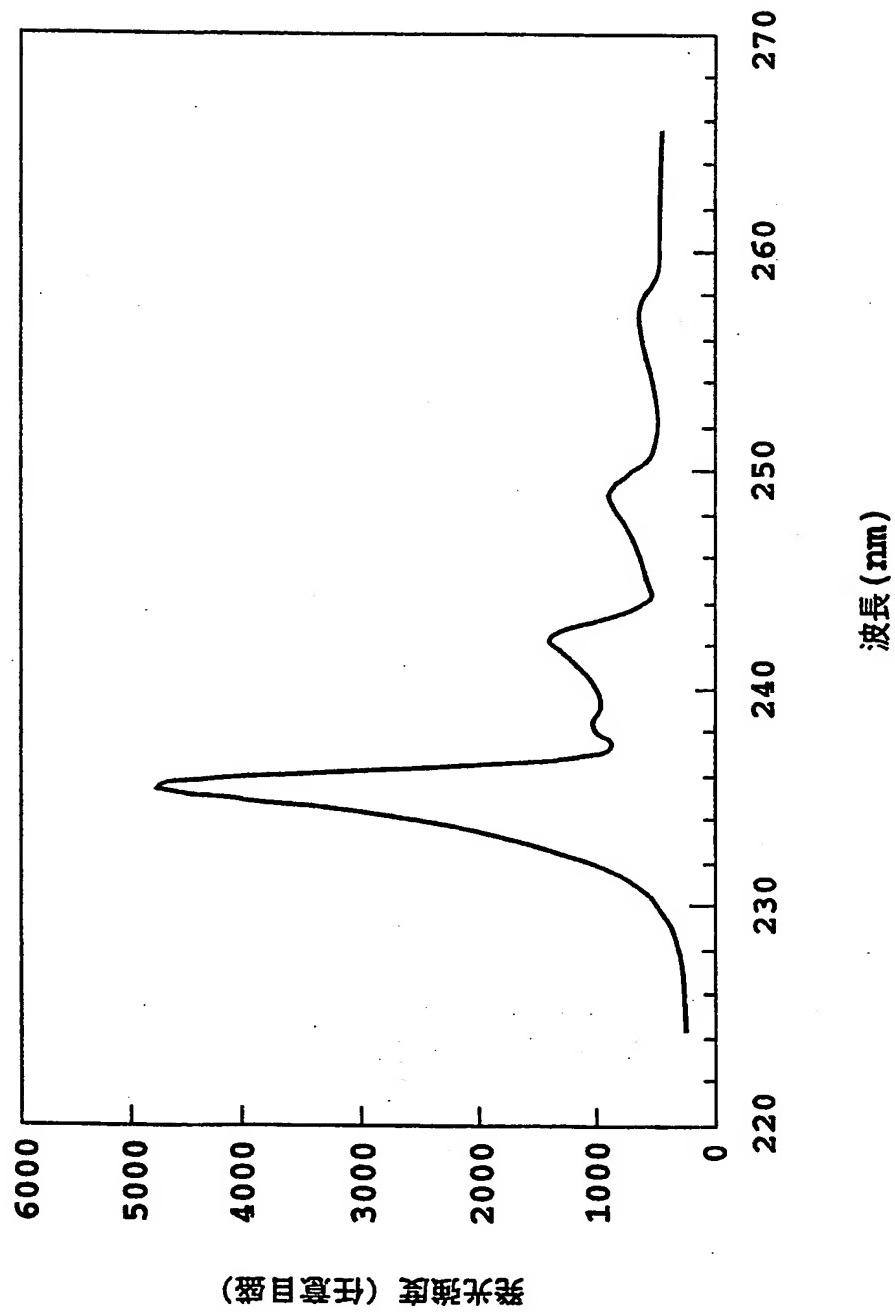


FIG. 3

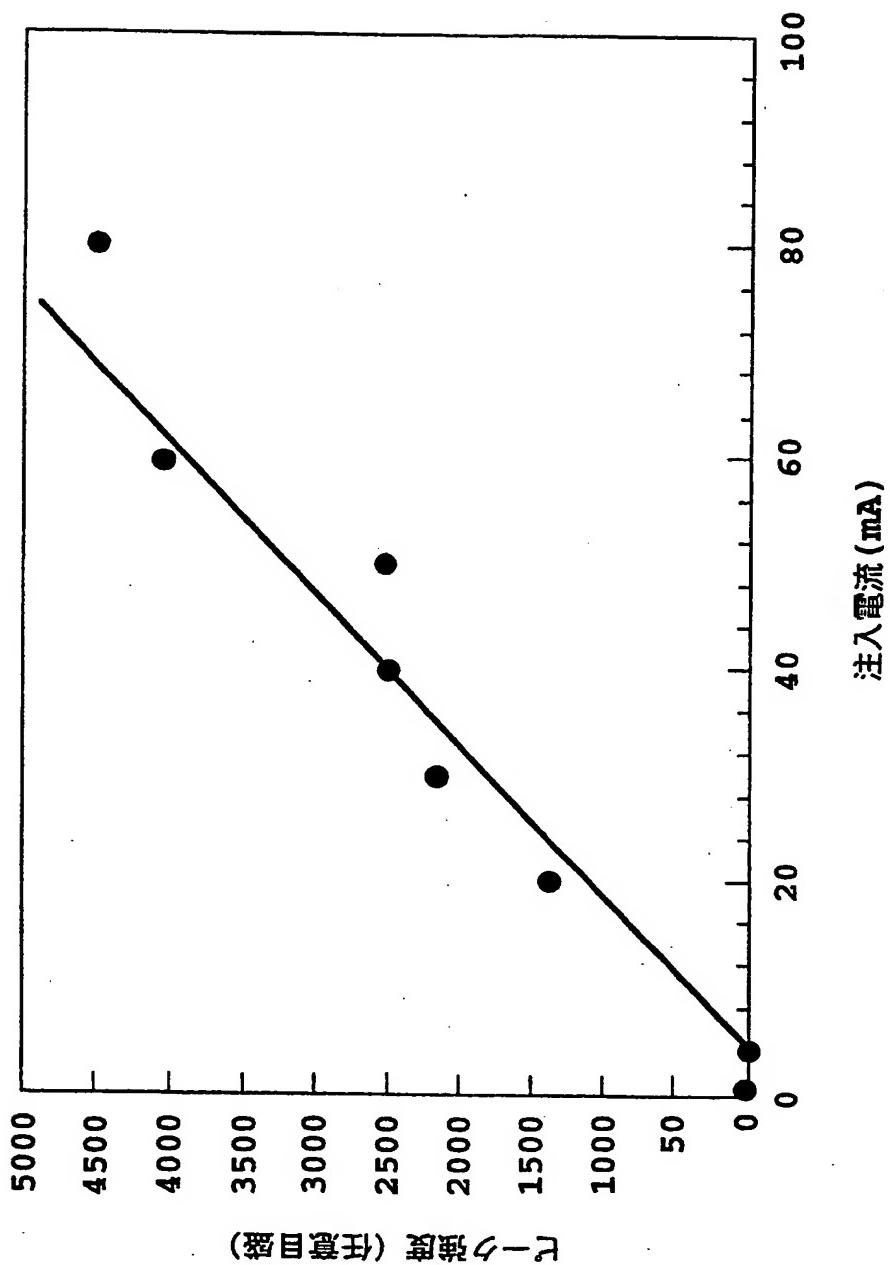
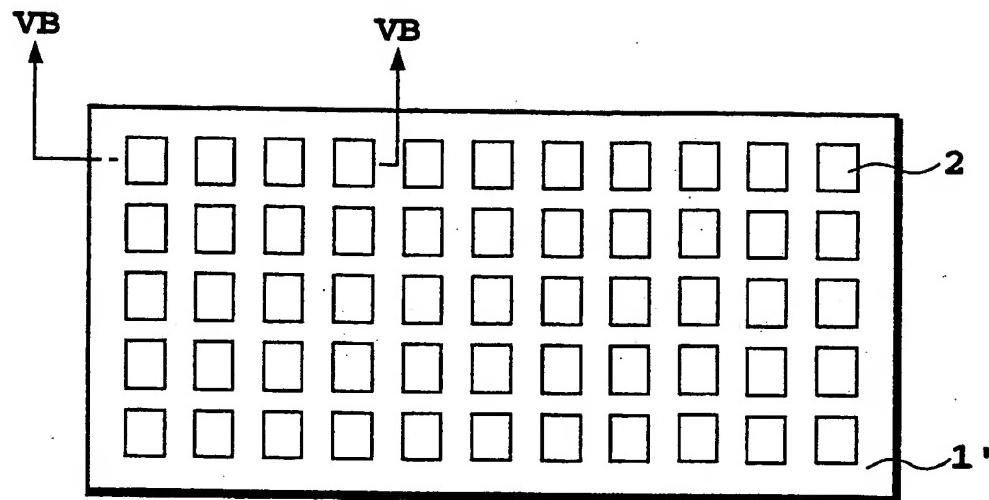
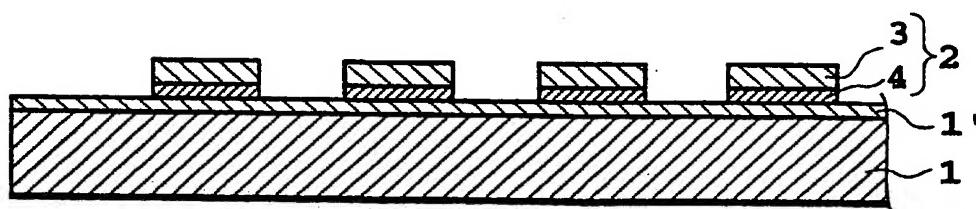


FIG. 4

**FIG. 5A****FIG. 5B**

6/7

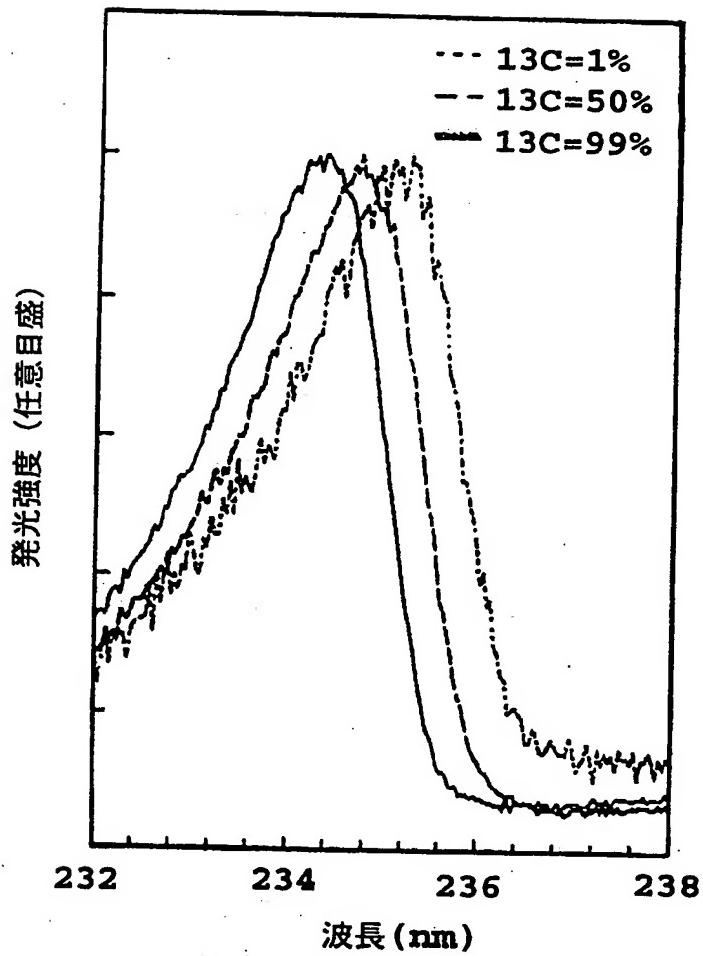


FIG. 6

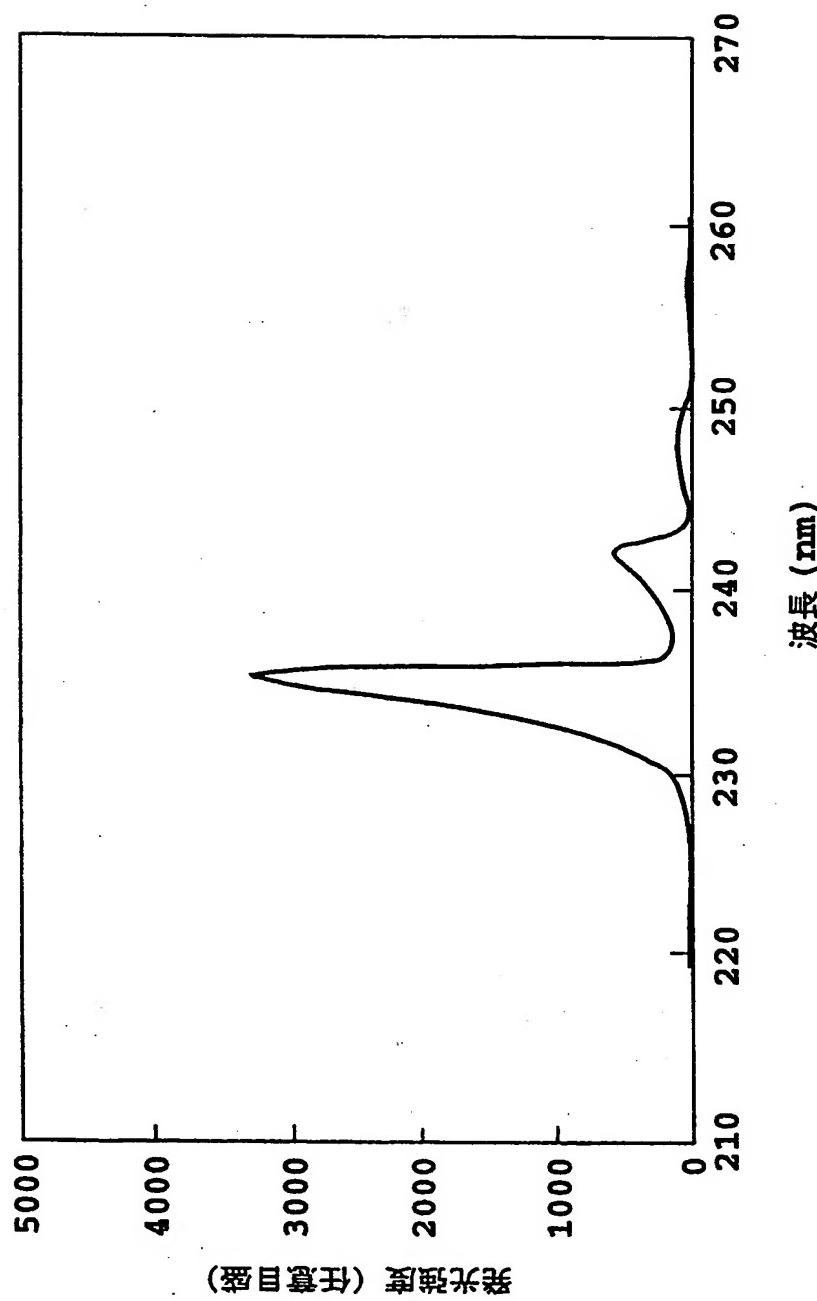


FIG. 7

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/05998

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/14, H01S3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> H05B33/14, H01S3/16, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1940-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-240784, A (Sumitomo Electric Industries,Ltd.), 28 August, 1992 (28. 08. 92), Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-15
A	JP, 7-307487, A (Kobe Steel,Ltd.), 21 November, 1995 (21. 11. 95), Full text ; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-15
A	JP, 8-330624, A (Kobe Steel,Ltd.), 13 December, 1996 (13. 12. 96), Full text ; Figs. 1 to 5 (Family: none)	1-15
A	JP, 6-326355, A (Kobe Steel,Ltd.), 25 November, 1994 (25. 11. 94), Full text ; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-15
A	JP, 7-283434, A (Kobe Steel,Ltd.), 27 October, 1995 (27. 10. 95), Full text ; Figs. 1 to 20 (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 March, 1999 (26. 03. 99)

Date of mailing of the international search report  
6 April, 1999 (06. 04. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
**PCT/JP98/05998****C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-140550, A (Hitachi,Ltd.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Full text ; Figs. 1 to 8 (Family: none)	1-15

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05998

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1° H05B33/14, H01S3/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1° H05B33/14, H01S3/16, H01L33/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 4-240784, A (住友電気工業株式会社) 28. 8月. 1992 (28. 08. 92) 全文、図1-5 (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 7-307487, A (株式会社神戸製鋼所) 21. 11月. 1995 (21. 11. 95) 全文、図1-10 (ファミリーなし)	1-15
A	J P, 8-330624, A (株式会社神戸製鋼所) 13. 12月. 1996 (13. 12. 96) 全文、図1-5 (ファミリーなし)	1-15

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

26. 03. 99

## 国際調査報告の発送日

06.04.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

関 信 之

3K 9249



電話番号 03-3581-1101 内線 6356

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/05998

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 6-326355, A (株式会社神戸製鋼所) 25. 11月. 1994 (25. 11. 94) 全文、図1-6 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 7-283434, A (株式会社神戸製鋼所) 27. 10月. 1995 (27. 10. 95) 全文、図1-20 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 5-140550, A (株式会社日立製作所) 8. 6月. 1993 (08. 06. 93) 全文、図1-8 (ファミリーなし)	1-15